

JP 8 - 238710



(11) EP 0 718 250 A2

(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication: 26.06.1996 Bulletin 1996/26 (51) Int Cl.<sup>6</sup>: C03C 17/36

(21) Numéro de dépôt: 95402926.0

(22) Date de dépôt: 22.12.1995

|  |   |
|--|---|
| (84) Etats contractants désignés:<br>AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL | • Rondeau, Véronique<br>F-93700 Drancy (FR)<br>• Gulsellin, Olivier<br>F-75017 Paris (FR)                                     |
| (30) Priorité: 23.12.1994 FR 9415566                               |   |
| (71) Demandeur: SAINT-GOBAIN VITRAGE<br>F-92400 Courbevoie (FR)    | (74) Mandataire: Breton, Jean-Claude et al<br>SAINT-GOBAIN RECHERCHE<br>39, quai Lucien Lefranc<br>F-93304 Aubervilliers (FR) |
| (72) Inventeurs:<br>• Macquart, Philippe<br>F-92600 Asnieres (FR)  |   |

(54) **Substrats en verre revêtus d'un empilement de couches minces, à propriété de réflexion dans l'infrarouge et/ou dans le domaine du rayonnement solaire**

(57) L'invention a pour objet un substrat transparent (1), notamment en verre, muni d'un empilement de couches minces comportant au moins une couche (4) métallique à propriétés dans l'infrarouge, disposée entre une couche sous-jacente de mouillage (3) qui est en oxyde, elle-même disposée sur un premier revêtement à base de matériau diélectrique (2) et une couche supérieure de protection (5) elle-même surmontée d'un

second revêtement à base de matériau diélectrique (9). En vue de prévenir la modification des propriétés de l'empilement, au cas où le substrat porteur (1) est soumis à un traitement thermique du type trempe ou bombage, d'une part le second revêtement (9) à base de matériau diélectrique comporte au moins une couche-barrière (7), à la diffusion de l'oxygène, et d'autre part, la couche métallique fonctionnelle (4) est déposée directement sur la couche de mouillage (3).

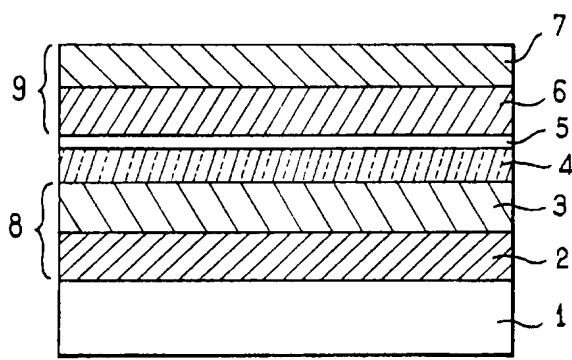


FIG.1

EP 0 718 250 A2

## Description

L'invention concerne les substrats transparents, notamment en verre, revêtus d'un empilement de couches minces comprenant au moins une couche métallique pouvant agir sur le rayonnement solaire et/ou sur le rayonnement infra-

5

rouge de grande longueur d'onde.  
L'invention concerne également l'utilisation de tels substrats pour fabriquer des vitrages d'isolation thermique et/ou de protection solaire, ci-après désignés sous le terme de vitrages « fonctionnels ». Ces vitrages peuvent équiper aussi bien les bâtiments que les véhicules, en vue notamment de diminuer l'effort de climatisation et/ou de réduire une surchauffe excessive entraînée par l'importance toujours croissante des surfaces vitrées dans les pièces et habitacles.

10

Un type d'empilement de couches minces connu pour conférer à des substrats transparents des propriétés thermiques, tout particulièrement de bas-émissivité, est constitué principalement par une couche métallique, notamment en argent, disposée entre deux revêtements de matériau diélectrique du type oxyde métallique. On le fabrique généralement par une succession de dépôts effectués par une technique utilisant le vide comme la pulvérisation cathodique, éventuellement assistée par champ magnétique. Peuvent aussi être prévues deux couches métalliques très fines de part et d'autre de la couche d'argent, la couche sous-jacente en tant que couche d'accrochage ou de nucléation, et la surcouche en tant que couche de protection ou « sacrificielle » afin d'éviter l'oxydation de l'argent, si la couche d'oxyde qui la surmonte est déposée par pulvérisation réactive en présence d'oxygène.

15

Si la couche d'argent détermine essentiellement les performances thermiques, anti-solaires et/ou de basse-émissivité du vitrage final, les couches de matériau diélectrique remplissent plusieurs rôles, puisqu'elles agissent tout d'abord sur l'aspect optique du vitrage obtenu de manière interférentielle. Elles protègent en outre la couche d'argent des agressions chimiques et/ou mécaniques, ainsi le brevet français FR-B-2 641 271 décrit un empilement où la couche d'argent est intercalée entre deux revêtements de matériau diélectrique, chacun de ces revêtements étant constitué d'une pluralité de couches d'oxydes métalliques. Le revêtement sous-jacent à la couche d'argent se compose de trois couches d'oxydes superposées dont une couche d'oxyde d'étain, celle adjacente à la couche d'argent étant en oxyde de zinc et ayant d'après ce document un effet de protection de l'argent, notamment en le rendant moins vulnérable à l'attaque par l'oxygène. Par contre, l'épaisseur de la couche d'oxyde de zinc est faible, car l'oxyde de zinc, peu résistant par ailleurs, risquerait, en trop forte quantité, de fragiliser l'ensemble de l'empilement. Les couches de matériau diélectriques qui encadrent la couche d'argent la protègent ainsi des agressions et peuvent même permettre d'optimiser sa qualité en améliorant son mouillage, comme cela est décrit dans la demande de brevet EP-A-0 611 213.

20

25

On demande actuellement de plus en plus que ces vitrages fonctionnels bas-émissifs ou anti-solaires présentent aussi des caractéristiques inhérentes aux substrats eux-mêmes, notamment esthétiques (qu'ils puissent être galbés), mécaniques (qu'ils soient plus résistants), ou de sécurité (qu'ils ne blessent pas en cas de bris). Cela nécessite de faire subir aux substrats verriers des traitements thermiques connus en eux-mêmes du type bombage, recuit, trempe. S'ils sont effectués sur les substrats déjà revêtus de l'empilement, sans précaution ou adaptation des couches minces, ils tendent à dégrader irréversiblement la couche d'argent, à détériorer complètement ses propriétés thermiques, et ceci pour de multiples raisons : sous l'effet de la chaleur, la couche d'argent s'oxyde par diffusion d'oxygène de l'atmosphère à travers les couches qui la surmontent. Elle peut tendre aussi à s'oxyder par diffusion de l'oxygène du verre à travers les couches sous-jacentes. En dernier lieu, elle peut tendre de surcroît à s'altérer au contact d'ions alcalins du type ions sodium  $\text{Na}^+$  migrant du verre à travers les couches sous-jacentes. Les diffusions d'oxygène ou d'ions alcalins peuvent être facilitées et amplifiées par la détérioration ou la modification structurelle des couches d'oxydes elles-mêmes sous l'effet de la chaleur.

30

35

Une première solution a consisté à augmenter de manière très significative les épaisseurs des deux couches fines métalliques, évoquées précédemment, de part et d'autre de la couche d'argent. Suffisamment épaisses, elles peuvent effectivement « faire écran » et protéger la couche d'argent. Si l'on parvient ainsi à conserver pratiquement inchangées les propriétés thermiques de l'empilement, notamment son émissivité, en revanche on en modifie les propriétés optiques : les deux couches métalliques s'oxydant largement « à la place » de la couche d'argent, elles entraînent notamment une forte augmentation de la transmission lumineuse  $T_L$ . On peut ainsi obtenir un vitrage bas-émissif trempé après dépôt de couches présentant une valeur de  $T_L$  supérieure à 80%, alors qu'elle était nettement inférieure à cette valeur avant la trempe. On pourra se reporter notamment à la demande de brevet EP-A-0 506 507 pour la description d'un tel empilement « trempable », avec une couche d'argent disposée entre une couche d'étain et une couche de nickel-chrome. Mais il est clair qu'avant d'avoir subi la trempe, le vitrage revêtu d'un tel empilement était jusque-là plutôt considéré comme un produit « semi-fini », inutilisable tel quel, vu sa valeur de transmission lumineuse aux environs de 60% à 70% peu compatible avec les exigences actuelles du marché pour des vitrages bas-émissifs hautement transparents.

45

50

L'inconvénient qui en découle est qu'il est donc indispensable de développer et fabriquer, en parallèle, deux types d'empilements de couches bas-émissives et/ou anti-solaires, l'un pour vitrages non trempés, l'autre pour vitrages destinés à être trempés ou bombés, ce qui est compliqué aussi bien en termes d'efforts de recherche et développement que de gestion de stock en production, notamment.

55

Le but de l'invention est alors de pallier cet inconvénient, en cherchant à mettre au point un nouveau type d'empilement bas-émissif ou anti-solaire de couches minces qui soit performant en termes de propriétés optiques et thermiques, et qui conserve ces performances, que son substrat porteur soit ensuite soumis ou non à un traitement thermique du type trempe ou bombage.

L'invention a pour objet un substrat transparent, notamment en verre, muni d'un empilement de couches minces comportant au moins une couche métallique à propriétés dans l'infrarouge, notamment bas-émissive et deux revêtements à base de matériaux diélectriques situés, l'un au-dessous et l'autre au-dessus de la couche à propriétés dans l'infrarouge, ainsi qu'une couche métallique de protection, placée immédiatement au-dessus et au contact de la couche à propriétés dans l'infrarouge, substrat dans lequel, en vue de prévenir la modification des propriétés de l'empilement, notamment optiques et thermiques, au cas où le substrat est soumis à un traitement thermique du type trempe ou bombage :

- d'une part le second revêtement, à base de matériau diélectrique, comporte une couche-barrière à la diffusion de l'oxygène choisie parmi l'un des matériaux suivants : composés du silicium  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_x\text{C}_y$ ,  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , nitrures comme  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou  $\text{AlN}$ , carbures comme  $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{CrC}$ ,  $\text{TaC}$  d'une épaisseur d'au moins 10 nanomètres et de préférence d'au moins 20 nanomètres, et,
- d'autre part la couche à propriétés dans l'infrarouge est directement au contact avec le revêtement diélectrique sous-jacent.

Les avantages spécifiques de chacun des matériaux retenus pour la couche-barrière à la diffusion de l'oxygène seront détaillés par la suite. On peut cependant les classer dès à présent en deux catégories : les composés du silicium et les nitrures sont des matériaux largement transparents, et ne pénalisent donc pas l'empilement de couches en termes de transmission lumineuse. On a donc avantage à choisir la couche-barrière parmi eux quand on veut des vitrages à couche fonctionnelle du type bas-émissif hautement transparents. Par contre, les carbures sont des matériaux relativement absorbants, qui tendent donc à abaisser la transmission lumineuse, on y a donc recours pour faire les couches-barrières plutôt quand on veut des vitrages à couche fonctionnelle du type anti-solaire à transmission lumineuse diminuée.

La configuration d'empilements selon l'invention prévoit par ailleurs que la couche à propriétés dans l'infra-rouge ne soit séparée du revêtement à base de matériau diélectrique placé lui-même sur le verre par aucune couche métallique. En effet une telle couche quand elle est présente est absorbante avant tout traitement thermique. Un tel traitement, l'oxyde, au moins partiellement, et sa transmission augmente, entraînant une différence sensible dans les caractéristiques optiques de l'empilement avant et après le traitement thermique.

C'est un résultat technique très avantageux, mais aussi très inattendu. En effet, jusque-là, lorsqu'on cherchait à mettre au point un empilement de couches bas-émissives qui soit « trempable » ou « bombable », on considérait comme indispensable la présence de couches métalliques relativement « épaisses » en contact direct avec chacune des faces de la couche fonctionnelle, couches la protégeant en s'oxydant « à sa place ».

Or, il s'est avéré que la présence de la couche métallique de protection et de la couche-barrière à la diffusion de l'oxygène, selon l'invention, toutes deux au-dessus de la couche à propriétés dans l'infra-rouge, était suffisante pour garantir la « trempabilité » ou la « bombabilité » de l'empilement sans modification de ses propriétés, et que grâce à elles, la couche fonctionnelle ne se détériorait pas à haute température, bien qu'elle soit en contact direct avec des couches d'oxyde métallique sur au moins une de ses faces.

On aurait pu craindre, au contraire, qu'un contact direct avec un oxyde provoque l'oxydation de la couche fonctionnelle à haute température, par diffusion des oxygènes constitutifs de l'oxyde dans cette couche.

On peut ainsi concevoir des empilements « trempables » au sens de l'invention du type :

oxyde(s)/argent/M/(oxyde(s))/couche barrière, la couche M étant une très fine couche de métal qui peut se révéler nécessaire, comme explicité ci-après, simplement en tant que couche de protection usuelle quand le dépôt de la couche suivante se fait par pulvérisation réactive et la couche d'oxyde(s) au-dessus de la couche M étant optionnelle.

A partir de ce schéma, toutes les variantes concernant le type et le nombre de couches sous la couche fonctionnelle ou entre la couche-barrière et la couche fonctionnelle, de préférence en argent, sont bien sûr possibles.

Venons-en maintenant au choix de la nature de la couche-barrière.

Le nitrure de silicium et le nitrure d'aluminium se sont avérés des composés particulièrement avantageux à divers titres : tout d'abord, au vu de l'objectif de l'invention, ils remplissent deux conditions très importantes : ils sont aptes à bloquer la diffusion de l'oxygène même à haute température. Prévus en quantité suffisante au-dessus de la couche fonctionnelle, ils servent de barrière lui assurant son intégrité, même si le substrat est bombé ou trempé après dépôt. Ensuite, ils sont eux-mêmes largement inertes face à une attaque oxydante, ce qui signifie qu'ils ne subissent aucune modification chimique (du type oxydation) ou structurelle notable lors de la trempe ou du bombage. Ils n'entraînent donc quasiment aucune modification optique de l'empilement en cas de trempe ou de bombage, notamment en terme

de niveau de transmission lumineuse.

En outre, leur utilisation dans un empilement du type bas-émissif n'apporte aucune complication notable dans sa fabrication. Il n'est pas nécessaire de ré-ajuster de manière très notable les épaisseurs de chacune des couches « habituelles » d'un tel empilement, notamment parce qu'ils présentent un indice de réfraction proche de la plupart des oxydes métalliques utilisés jusque-là comme revêtements diélectriques, tels que l'oxyde de zinc, d'étain, de tantale ou de niobium. Ils peuvent se substituer à ce type d'oxyde métallique ou être associés à certains types d'oxydes comme spécifiés ci-après. (Le nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a en effet un indice de réfraction d'environ 2,1 et le nitrure d'aluminium un indice d'environ 2).

Le nitrure de silicium préféré est le plus dense et le plus pur possible. Si on préfère déposer l'ensemble des couches par une technique sous vide du type pulvérisation cathodique, on peut avantageusement choisir de déposer le nitrure de silicium par pulvérisation réactive à partir d'une cible de silicium en présence de  $\text{N}_2$ . Dans ce cas, pour rendre la cible plus conductrice, il peut s'avérer nécessaire de lui adjoindre un dopant tel que le bore. Les couches de nitrure de silicium selon l'invention peuvent ainsi contenir du bore, mais de préférence dans une proportion d'au plus 2% atomique par rapport au silicium. Dans le reste du présent texte, le terme « nitrure de silicium » se rapporte donc aussi bien à du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pur qu'à du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  contenant des impuretés du type dopant. Le dépôt de la couche de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , peut aussi être effectué par une technique du type CVD plasma (CVD signifie « Chemical Vapor Deposition », une pyrolyse en phase gazeuse), comme décrit dans le brevet US-5 288 527.

Avantageusement, on règle également les conditions de dépôt de manière à ce que le nitrure de silicium présente une densité proche de la densité théorique, notamment au moins 80% de la densité théorique. Une forte densité garantit un « effet barrière » optimal vis-à-vis de l'oxygène, même si l'on utilise des couches de nitrure de silicium de relativement faible épaisseur. Il en est de même si l'on choisit plutôt du nitrure d'aluminium, obtenu de préférence également par une technique sous vide du type pulvérisation cathodique réactive à partir d'une cible en aluminium en présence de  $\text{N}_2$ .

Choisir de l'oxyde de silicium, plus particulièrement pour constituer la couche du premier revêtement diélectrique en contact avec le verre, est une variante tout-à-fait avantageuse. En effet, il s'agit d'un matériau qui, comme le nitrure de silicium, constitue une barrière efficace à la diffusion de l'oxygène et même des alcalins. Mais en outre, il présente un indice de réfraction d'environ 1,45 très proche de celui du substrat porteur de l'empilement, quand ce dernier est en verre. Si donc on dispose la couche d'oxyde de silicium directement sur le verre, ce qui constitue la configuration préférée, cette couche « n'intervient » quasiment pas, sur l'aspect optique que l'empilement des couches va, dans son ensemble, conférer à ce substrat. On peut donc lui conférer seulement l'épaisseur suffisante, 10 nanomètres ou plus, pour garantir son efficacité en tant que couche barrière, et la surmonter de couches en matériau diélectrique à base d'oxydes métalliques connus et d'épaisseurs connues, qui rempliront le rôle optique voulu, sous réserve que ces oxydes puissent supporter de hautes températures sans modification structurelle suffisamment notable pour détériorer l'aspect optique de l'empilement, point qui sera développé par la suite.

Quand on choisit une couche à base d'oxyde de silicium plutôt qu'à base de nitrure de silicium ou d'aluminium dans le premier revêtement à base de matériau diélectrique, on peut obtenir une telle couche également par pulvérisation cathodique à partir d'une cible de silicium dopé, mais cette fois en présence d'oxygène. Le dopant peut être, notamment du bore ou de l'aluminium. La couche à base d'oxyde peut ainsi comprendre une petite quantité de bore ou d'aluminium, notamment dans une proportion d'au plus 2% atomique par rapport au silicium. Comme précédemment pour le nitrure, le terme « à base d'oxyde de silicium » est donc à comprendre dans le cadre de l'invention comme de l'oxyde comprenant également des impuretés du type « dopants », bore ou aluminium.

On peut aussi la déposer par pulvérisation sous vide en radio fréquence. La couche de  $\text{SiO}_2$  peut aussi être déposée par d'autres techniques que la pulvérisation cathodique, notamment par CVD plasma à partir d'un précurseur silicié approprié ou par pyrolyse en phase gazeuse sous pression ambiante. S'il s'agit de la première couche de l'empilement, on peut alors choisir de la déposer sur le ruban de verre float directement, en continu, notamment à l'aide de précurseurs du type tétraéthylorthosilicate TEOS. Par la même technique, on peut déposer également sur la couche de  $\text{SiO}_2$  d'autres couches comme par exemple  $\text{TiO}_2$ . De telles méthodes sont décrites par exemple dans le brevet EP-B-0 230 188.

Les couches-barrières à base de  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  ou  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  sont très efficaces et présentent l'avantage de pouvoir présenter des indices de réfraction modulables en fonction de leur taux de carbone ou d'azote. Les mêmes techniques de dépôt peuvent être employées que pour les couches en  $\text{SiO}_2$  : pulvérisation cathodique réactive, dépôt par CVD plasma ou par pyrolyse à pression ambiante (notamment directement sur le ruban de verre float avant découpe, en continu, à l'aide de la combinaison de précurseurs du type  $\text{SiH}_4$  et éthylène dans le cas d'une couche en  $\text{SiO}_x\text{C}_y$ , comme cela est décrit dans le brevet EP-0 518 755).

Les couches-barrières à base de carbure, comme évoqué précédemment ont la particularité d'être relativement absorbantes et sont donc à réserver pour la fabrication de vitrages où il n'est pas impératif d'avoir une haute transmission lumineuse. On peut les déposer par pulvérisation réactive, notamment en présence de  $\text{C}_2\text{H}_2$  ou  $\text{CH}_4$ , ou non réactive à partir de cibles en carbure. On peut aussi choisir un dépôt par CVD plasma.

La couche métallique fonctionnelle est avantageusement en argent. Son épaisseur peut être choisie entre 7 et 13 nanomètres, notamment entre 9 et 12 nanomètres, quand on veut des vitrages à basse émissivité et haute transmission lumineuse (notamment au moins une  $T_L$  de 70 à 80%), particulièrement dans des pays plutôt froids. Quand on veut des vitrages à fonction anti-solaires, réfléchissants, destinés plutôt à équiper des bâtiments dans des pays chauds, la couche d'argent peut être choisie plus épaisse, par exemple jusqu'à 20 à 25 nm (ce qui a évidemment pour conséquence d'avoir des vitrages à transmissions lumineuses nettement plus faibles, notamment inférieures à 60%).

La couche de protection prévue sur la couche fonctionnelle est avantageusement choisie de nature métallique, parmi notamment le niobium Nb, le tantale Ta, le titane Ti, le chrome Cr ou le nickel Ni ou un alliage à partir d'au moins deux de ces métaux, comme un alliage de niobium et de tantale Nb/Ta, de niobium et de chrome Nb/Cr ou de tantale et de chrome Ta/Cr ou un alliage nickel-chrome. Elle conserve sa fonction habituelle de couche « sacrificielle » pour protéger la couche fonctionnelle en cas de dépôt de la couche suivante par pulvérisation réactive. Si cette pulvérisation se fait en présence d' $O_2$ , en vue de déposer un oxyde, la couche superficielle est effectivement nécessaire, de préférence avec une épaisseur d'au plus 2 nm, de l'ordre de 0,5 à 1,5 nm. Dans l'empilement final, elle est partiellement, voire pour l'essentiel, oxydée. Si cette pulvérisation se fait en présence de  $N_2$ , en vue de déposer un nitrure, cette couche de protection n'est pas absolument nécessaire. Elle est cependant préférable : il s'est en effet avéré que la couche fonctionnelle, notamment d'argent, sous-jacente pouvait également risquer de se détériorer au contact d'azote réactif. Compte tenu cependant que la réactivité de l'azote est plus faible que celle de l'oxygène, elle peut être extrêmement fine, notamment d'épaisseur inférieure ou égale à 1 nm. Dans l'empilement final, elle peut être partiellement, voire pour l'essentiel, nitrurée.

On peut aussi attribuer à cette couche de protection une fonction supplémentaire : le « réglage » de la valeur de transmission lumineuse, quand on veut fabriquer des vitrages anti-solaires à transmission lumineuse réduite précédemment. En effet, moduler l'épaisseur de cette couche de protection jusqu'à des épaisseurs par exemple de 8 à 10 nanomètres permet d'ajuster très précisément la transmission lumineuse, par exemple entre 50 et 60%.

Le second revêtement en matériau diélectrique de l'empilement, au-dessus de la couche fonctionnelle, a de préférence une épaisseur géométrique totale comprise entre 30 et 60 nanomètres, notamment entre 35 et 45 nanomètres.

Une première variante consiste à ce qu'il ne soit constitué que de la couche-barrière, notamment choisie à base de nitrure de silicium ou d'aluminium, ce qui est le plus simple en termes d'installation de dépôt mais pas forcément l'optimum en termes de vitesse de dépôt de l'empilement.

Une seconde variante consiste à le constituer de la couche-barrière en tant que dernière couche de l'empilement, notamment en nitrure de silicium ou d'aluminium, couche-barrière que l'on associe à au moins une autre couche de matériau diélectrique non susceptible de modification structurelle importante, notamment d'ordre cristallographique, à haute température, du type oxyde métallique, notamment en oxyde de zinc ZnO. Dans cette configuration, le nitrure de silicium en couche « extérieure », joue pleinement son rôle de barrière. La ou les couche(s) d'oxyde sous-jacente(s), a (ont) alors un effet bénéfique sur la transmission lumineuse, quand on cherche à obtenir une transmission très élevée.

Les oxydes métalliques du type ZnO sont stables et inertes à haute température, et ne détériorent pas la couche fonctionnelle, ce qui tend à prouver qu'effectivement leurs atomes d'oxygène ne diffusent pas jusqu'à la couche fonctionnelle, lors d'un bombage, d'une trempe ou d'un recuit.

Le revêtement sous-jacent dit « de mouillage » est dans le contexte de l'invention, une couche qui se trouve au contact direct de la couche fonctionnelle et qui est destiné à faciliter son mouillage, augmenter son accrochage avec les couches inférieures et/ou augmenter sa durabilité, ou ses propriétés optiques et thermiques.

Il est à base d'oxyde métallique non susceptible de modification structurelle, notamment sur le plan cristallographique, à haute température risquant de pénaliser l'empilement. Il s'agit de préférence d'une couche d'oxyde de zinc ZnO.

Comme évoqué précédemment, l'oxyde de zinc ne se modifie pas sensiblement sur le plan structural sous l'effet de la chaleur surtout s'il est protégé du contact de l'oxygène et des alcalins, et en outre il possède des propriétés de mouillage très intéressantes vis-à-vis des couches fonctionnelles bas-émissives du type argent. En oxyde, cette couche ne tend pas à pénaliser l'empilement en termes de transmission lumineuse, on peut donc lui conférer une épaisseur plus importante que dans le cas précédent, notamment une épaisseur comprise entre 5 et 40 nanomètres, notamment entre 15 et 30 nanomètres. Avec de telles épaisseurs, elle peut contribuer, outre sa fonction de mouillage, à ajuster l'aspect optique de l'empilement en association avec le premier revêtement en matériau diélectrique.

Terminons la description générale de l'empilement du premier revêtement à base de matériau diélectrique, en décrivant le composant situé sur le substrat, en-dessous de la couche d'oxyde métallique non susceptible de modifications structurelles.

Une première variante consiste à le constituer d'une couche-barrière d'indice de réfraction d'environ 2, notamment en  $AlN$  ou  $Si_3N_4$ . Une seconde variante consiste à préférer une couche d'un matériau d'indice de réfraction inférieur à 2, comme  $SiO_2$ ,  $SiO_xC_y$ ,  $SiO_xN_y$ . Un mode de réalisation avantageux est une couche de  $SiO_2$  car d'indice très similaire au substrat de verre lui-même.

Une troisième variante consiste à utiliser une autre couche du type oxyde métallique stable, c'est-à-dire ne se modifiant pas structurellement à haute température.

On ajuste l'épaisseur du premier revêtement situé sous la couche métallique fonctionnelle, quelle que soit la variante choisie, afin que l'épaisseur optique totale des couches de diélectrique sous la couche fonctionnelle donne à l'empilement des caractéristiques optiques, notamment colorimétriques, satisfaisantes. L'épaisseur géométrique totale du revêtement peut ainsi être choisie notamment entre 15 et 50 nanomètres. Si la couche-barrière de ce premier revêtement est en  $\text{SiO}_2$ , cette épaisseur peut être nettement plus importante, le  $\text{SiO}_2$  ayant un indice proche de celui du verre.

A titre d'illustration, des empilements de couches répondant aux critères de l'invention peuvent ainsi être du type :

- verre/  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou  $\text{AlN}/\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Nb}/\text{Si}_3\text{N}_4$
- ou verre/  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /  $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Nb}/\text{ZnO}$  /  $\text{Si}_3\text{N}_4$
- ou verre/ $\text{SiO}_2$  ou  $\text{SiO}_x\text{C}_y$ /  $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Nb}/\text{ZnO}/\text{Si}_3\text{N}_4$  ou  $\text{AlN}$
- ou enfin verre/ $\text{SnO}_2$ /  $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Nb}/\text{Si}_3\text{N}_4$

L'invention concerne également un substrat transparent, notamment en verre, muni d'un empilement de couches minces comportant au moins une couche à propriétés dans l'infra-rouge, notamment bas-émissive, disposée entre un revêtement sous-jacent de mouillage (qui peut-être à base d'oxyde) lui-même disposé sur un premier revêtement à base de matériau diélectrique et une couche supérieure de protection optionnelle elle-même surmontée d'un second revêtement à base de matériau diélectrique. L'invention consiste à prévenir la modification des propriétés de l'empilement, notamment optiques et thermiques, au cas où le substrat porteur serait soumis à un traitement thermique du type bombage ou trempe, en prévoyant deux caractéristiques :

- d'une part, le premier revêtement à base de matériau diélectrique comporte au moins une couche-barrière à la diffusion des ions alcalins et oxygène, notamment d'au moins 10 ou 15 nanomètres d'épaisseur,
- d'autre part, le second revêtement à base de matériau diélectrique comporte au moins une couche-barrière à la diffusion de l'oxygène, notamment d'au moins 10 à 15 nanomètres, de préférence d'au moins 20 nanomètres.

Chacune des couches-barrières est avantageusement choisie à base de l'un des matériaux suivants :

- un composé de silicium, dont, l'oxynitride de silicium  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , l'oxycarbure de silicium  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  ou l'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ ,
- un nitrure dont le nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et le nitrure d'aluminium  $\text{AlN}$ ,
- un carbure tel que le carbure de chrome  $\text{CCr}$ , de silicium  $\text{SiC}$ , de titane  $\text{TiC}$  ou de tantale  $\text{TaC}$ .

Cette variante de l'invention est représentée notamment par la combinaison :

verre/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ /  $\text{Nb}/\text{Ag}/\text{Nb}/\text{Si}_3\text{N}_4$  qui utilise aussi bien comme couche de mouillage que comme couche de protection des couches de nature métallique. De plus, comme certaines des variantes précédentes, celle-ci possède deux couches-barrières extrêmes qui empêchent, lors du traitement thermique, la diffusion soit des ions alcalins du verre, spécialement  $\text{Na}^+$  pour la couche inférieure, soit de l'oxygène pour la couche supérieure, ces deux éléments  $\text{Na}^+$  et  $\text{O}_2$  sont susceptibles de dégrader la couche fonctionnelle, en particulier lorsqu'elle est en argent.

Il va de soi que l'invention s'applique également avantageusement à des empilements comprenant non pas une seule couche métallique fonctionnelle du type argent, mais plusieurs. Il faut alors prévoir le nombre et l'épaisseur de couches-barrières suffisants pour préserver l'ensemble de ces couches de l'oxydation en cas de traitement thermique, et notamment au moins une couche de nitrure de silicium ou d'aluminium sur la dernière couche fonctionnelle. Et pour obtenir une faible variation des propriétés optiques et spécialement de la transmission lumineuse, il est essentiel de ne pas avoir de couche métallique sous les couches métalliques fonctionnelles.

Au moins dans le cas des empilements comprenant une seule couche métallique fonctionnelle, on obtient de bonnes performances optiques et thermiques. L'invention permet ainsi l'obtention de vitrages bas-émissifs hautement transparents, avec notamment des substrats porteurs de l'empilement qui, une fois montés en double-vitrage, présentant à la fois une forte  $T_L$  d'au moins 74 à 80%, et une faible émissivité d'au plus 0,06 et même d'environ 0,05. Mais ce qui est très important, c'est que ces propriétés sont maintenues quasiment intactes (voire même améliorées) si l'on soumet les substrats porteurs des empilements, après dépôt, à des traitements thermiques du type bombage, recuit ou trempe qui peuvent les échauffer jusqu'à environ 620°C et plus : les variations de transmission lumineuse du vitrage dues à de tels traitements sont d'au plus 2% et les variations d'émissivité sont d'au plus 0,01, avec en outre, très peu de modifications colorimétriques, notamment en réflexion.

Il en découle toute une série d'avantages : une seule configuration d'empilement de couches (bas-émissif ou anti-

solaire) pour chaque type de vitrage suffit pour fabriquer des vitrages aussi bien trempés que non trempés, ce qui facilite la gestion des stocks et permet beaucoup plus aisément de répondre très rapidement à la demande de vitrages fonctionnels, soit trempés, soit non trempés, selon la demande.

On peut aussi assembler indifféremment, sur une façade de bâtiment par exemple, des vitrages trempés et non trempés : l'oeil ne pourra pas détecter de disparités de l'aspect optique global de la façade. Il devient également possible de vendre les vitrages revêtus non trempés, en laissant à la discrétion de l'acheteur le soin de les tremper ou non, en pouvant lui garantir une constance dans leurs propriétés optiques et thermiques.

Les vitrages, qu'ils soient bombés, recuits ou trempés ou non, peuvent donc, grâce à l'invention, présenter des performances tout-à-fait équivalentes.

Les détails et caractéristiques avantageuses de l'invention vont maintenant ressortir des exemples suivants non limitatifs, à l'aide de la figure 1.

On précise que, dans tous les exemples, les dépôts successifs de couches minces se font par une technique de pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique, mais pourraient aussi être réalisés par toute autre technique permettant une bonne maîtrise des épaisseurs de couche obtenues.

Les substrats sur lesquels sont déposés les empilements de couches minces sont des substrats de verre silico-sodo-calcaire clair du type Planilux, commercialisés par SAINT-GOBAIN VITRAGE.

A la figure 1, le substrat en verre 1 est surmonté d'un empilement selon l'invention: successivement un revêtement 8 éventuellement composé d'une couche-barrière 2 à la diffusion de l'oxygène et des ions  $\text{Na}^+$ , et d'une couche 3 de mouillage, puis une couche 4 bas-émissive en argent, une couche 5 de protection encore appelée « sacrificielle » puis enfin de nouveau un deuxième revêtement à base de matériau diélectrique 9 comportant notamment une couche-barrière à l'oxygène 7. Cette figure est très schématique, et, pour plus de clarté, ne respecte pas les proportions quant aux épaisseurs des divers matériaux représentés.

Les exemples 1 à 4 sont réalisés conformément selon l'invention. L'exemple 5 est un exemple comparatif explicité par la suite.

#### **EXEMPLE 1:**

Cet exemple préconise l'utilisation de deux couches-barrières 2, 6 toutes les deux à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pour « encadrer » et « protéger » la couche 4 d'argent en cas de traitement thermique.

C'est un empilement du type :

verre/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ / $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Nb}/\text{Si}_3\text{N}_4$  qui utilise une couche de mouillage 3 en oxyde.

L'installation de dépôt comprend au moins une chambre de pulvérisation munie de cathodes équipées de cibles en matériaux appropriés sous lesquelles le substrat 1 passe successivement. Les conditions de dépôt pour chacune des couches préconisées pour cet exemple sont :

- la couche 4 en argent est déposée à l'aide d'une cible en argent sous une pression de  $8 \cdot 10^{-3}$  mbar (0,8 Pa) dans une atmosphère d'argon,
- les couches 2 et 7 à base de nitrure de silicium sont déposées à l'aide d'une cible en silicium dopé à 1% de bore par pulvérisation réactive dans une atmosphère d'azote, sous une pression de  $1,5 \cdot 10^{-3}$  mbar (0,15 Pa),
- la couche 3 de mouillage, qui est en  $\text{ZnO}$ , est déposée à l'aide d'une cible en zinc par pulvérisation réactive dans une atmosphère argon/oxygène dont environ 40% volumique d'oxygène, sous une pression de  $8 \cdot 10^{-3}$  mbar (0,8 Pa),
- la couche 5 de protection en Nb est déposée à l'aide d'une cible en Nb par pulvérisation en atmosphère inerte d'argon sous une pression de  $8 \cdot 10^{-3}$  mbar (0,8 Pa).

Les densités de puissance et les vitesses de défilement du substrat sont ajustées de manière connue pour obtenir les épaisseurs de couches voulues.

Le tableau 1 ci-dessous indique la nature des couches et leurs épaisseurs en nanomètres, de l'empilement de l'exemple 1, utilisant des substrats de 3 millimètres d'épaisseur.

TABLEAU 1

|                                    | EXEMPLE 1 |
|------------------------------------|-----------|
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (2) | 20        |
| ZnO (3)                            | 20        |
| Ag(4)                              | 10        |
| Nb(5)                              | 1         |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (7) | 40        |

Le substrat de l'exemple 1, une fois revêtu de son empilement de couches, est ensuite soumis à un traitement thermique consistant en un chauffage à environ 620°C suivi d'un refroidissement.

Le tableau 2 ci-dessous indique avant puis après le traitement thermique, la valeur de transmission lumineuse  $T_L$  en pourcentage, la valeur de réflexion lumineuse  $R_L$  également en pourcentage, les valeurs de  $a^*(R)$  et  $b^*(R)$  en réflexion dans le système de colorimétrie ( $L$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ), sans unité. Toutes les mesures sont faites en référence à l'illuminant D<sub>65</sub>. Sont également indiquées la valeur d'émissivité  $\epsilon$ , sans unité.

TABLEAU 2

|            | EXEMPLE 1<br>(substrat monolithique) |                            |
|------------|--------------------------------------|----------------------------|
|            | Avant traitement thermique           | Après traitement thermique |
| $T_L$      | 85,2                                 | 83,8                       |
| $R_L$      | 4,3                                  | 4,1                        |
| $a^*(R)$   | 4,3                                  | 6,8                        |
| $b^*(R)$   | -10,6                                | -10,9                      |
| $\epsilon$ | 0,05                                 | 0,06                       |

Un deuxième exemple 1 bis a été fait avec exactement les mêmes empilements que l'exemple 1 précédent. La seule différence réside dans le fait qu'il a été déposé cette fois sur un substrat 1 de même nature mais épais de 4 mm, substrat ensuite monté en double-vitrage avec un autre substrat de verre clair de 4 mm avec une lame d'argon intercalaire de 16 mm.

Le tableau 3 suivant reprend les caractéristiques  $T_L$ ,  $R_L$ ,  $a^*(R)$ ,  $b^*(R)$  et  $\epsilon$  des doubles-vitrages, d'une part quand le substrat 1 revêtu n'a pas subi de chauffage, (colonne « sans traitement thermique »), d'autre part quand le substrat revêtu a, avant montage, subi ledit traitement thermique (chauffage à 620°C puis refroidissement) :



TABLEAU 3

|            | EXEMPLE 1bis<br>(double-vitrage) |                            |
|------------|----------------------------------|----------------------------|
|            | Sans traitement thermique        | Après traitement thermique |
| $T_L$      | 77                               | 76                         |
| $R_L$      | 12                               | 11                         |
| $a^*(R)$   | 1,2                              | 2,3                        |
| $b^*(R)$   | - 4,9                            | - 4,8                      |
| $\epsilon$ | 0,053                            | 0,062                      |

**EXEMPLE 2:**

Cet exemple 2 utilise l'empilement suivant :

verre/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/Ag/Nb/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Il ne se différencie donc de l'exemple 1 qu'en ce qu'il ajoute une couche de ZnO « intercalaire » 6 entre la couche de protection 5 en Nb et la couche-barrière 7 en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Cette couche de ZnO est déposée de manière identique à la couche de ZnO 3 dite de mouillage sous la couche d'argent 4 (se référer aux conditions de dépôt décrites précédemment). Le substrat 1 en verre clair a 4 mm d'épaisseur. Les épaisseurs en nanomètres, de chacune des couches sont spécifiées dans le tableau 4 ci-dessous.

TABLEAU 4

|                                    | EXEMPLE 2 |
|------------------------------------|-----------|
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (2) | 20        |
| ZnO (3)                            | 10        |
| Ag(4)                              | 10        |
| Nb(5)                              | 1,5       |
| ZnO (6)                            | 5         |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (7) | 35        |

Deux substrats absolument identiques revêtus d'un tel empilement sont montés chacun en double-vitrage avec chacun un substrat de verre clair de 4 mm par une lame d'argon intercalaire de 16 mm d'épaisseur, l'un ayant préalablement subi un chauffage à 620°C puis un refroidissement et pas l'autre.

Le tableau 5 ci-dessous donne les valeurs de  $T_L$ ,  $a^*(R)$ ,  $b^*(R)$  et  $\epsilon$  des deux double-vitrages.

TABLEAU 5

5

10

15

20

|            | <b>EXEMPLE 2</b>                 |                                   |
|------------|----------------------------------|-----------------------------------|
|            | <b>(double-vitrage)</b>          |                                   |
|            | <b>Sans traitement thermique</b> | <b>Après traitement thermique</b> |
| $T_L$      | 79                               | 80                                |
| $a^*(R)$   | 1,46                             | 3,39                              |
| $b^*(R)$   | - 3,94                           | - 2,2                             |
| $\epsilon$ | 0,05                             | 0,046                             |

**EXEMPLE 3:**

25

Cet exemple utilise cette fois une première couche-barrière 2 en  $\text{SiO}_2$ , avec l'empilement suivant :  
verre/ $\text{SiO}_2$ / $\text{ZnO}$ / $\text{Ag}$ / $\text{Nb}$ / $\text{ZnO}$ / $\text{Si}_3\text{N}_4$

La couche de  $\text{SiO}_2$  est déposée à partir d'une cible de silicium dopé à l'aluminium par pulvérisation réactive dopée à l'aluminium en présence d'un mélange argon/ $\text{O}_2$ .

Les autres couches sont déposées comme précédemment. Les épaisseurs en nanomètres des couches de l'empilement sont précisées dans le tableau 6 ci-dessous :

30

TABLEAU 6

35

40

45

50

|                             | <b>EXEMPLE 3</b> |
|-----------------------------|------------------|
| $\text{SiO}_2$ (2)          | 40               |
| $\text{ZnO}$ (3)            | 40               |
| $\text{Ag}$ (4)             | 10               |
| $\text{Nb}$ (5)             | 1,5              |
| $\text{ZnO}$ (6)            | 5                |
| $\text{Si}_3\text{N}_4$ (7) | 35               |

On fait ensuite les mêmes opérations de montage en double-vitrage avec et sans traitement thermique du substrat revêtu. Le chauffage est simplement poussé ici jusqu'à  $630^\circ\text{C}$ .

Le tableau 7 ci-dessous donne les valeurs de  $T_L$ ,  $a^*(R)$ ,  $b^*(R)$  et  $\epsilon$  dans les deux cas:

55

TABLEAU 7

|            | EXEMPLE 3                 |                            |
|------------|---------------------------|----------------------------|
|            | (double-vitrage)          |                            |
|            | Sans traitement thermique | Après traitement thermique |
| $T_L$      | 76                        | 77                         |
| $a^*(R)$   | - 0,82                    | 0,24                       |
| $b^*(R)$   | - 2,49                    | - 2,12                     |
| $\epsilon$ | 0,059                     | 0,045                      |

**EXEMPLE 4:**

Cet exemple 4 utilise l'empilement suivant :  
verre/SnO<sub>2</sub>/ZnO/Ag/Nb/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

En dehors de la couche-barrière superficielle en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, cet empilement se présente comme un empilement traditionnel, il utilise des matériaux très utilisés dans les couches bas-émissives réalisées en pulvérisation cathodique, en particulier SnO<sub>2</sub> qui est le plus habituel des matériaux diélectriques.

De manière inattendue, à la différence de l'art antérieur où pour obtenir une bonne tenue contre la corrosion et spécialement lors d'un traitement thermique, il fallait ou bien avoir deux couches-barrières du type Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (voir par exemple la demande de brevet européen EP-A-0 567 735) ou bien au moins deux couches de métal « sacrificiel » de part et d'autre de la couche fonctionnelle (voir par exemple le document EP-A--0 229 921), ici ni l'un ni l'autre ne sont utiles pour garantir la stabilité de l'empilement à la température.

Le tableau 8 montre en effet les résultats :

TABLEAU 8

|            | EXEMPLE 4                 |                            |
|------------|---------------------------|----------------------------|
|            | (double-vitrage)          |                            |
|            | Sans traitement thermique | Après traitement thermique |
| $T_L$      | 74                        | 74                         |
| $a^*(R)$   | + 0,5                     | + 0,8                      |
| $b^*(R)$   | - 5,9                     | - 5,6                      |
| $\epsilon$ | 0,06                      | 0,05                       |

Ces résultats obtenus avec un produit très facile à réaliser (épaisseurs des couches en nm :

|                                |     |      |
|--------------------------------|-----|------|
| SnO <sub>2</sub>               | (2) | 10   |
| ZnO                            | (3) | 30   |
| Ag                             | (4) | 10   |
| Nb                             | (5) | 1,5  |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | (7) | 40), |

sont très surprenants surtout lorsqu'on les compare à ceux de l'empilement-témoin de l'exemple 5.

#### EXEMPLE COMPARATIF 5:

Cet exemple comparatif utilise un empilement à couche d'argent du type de ceux commercialisés par la Société SAINT-GOBAIN VITRAGE sous la dénomination PLANITHERM. Il emploie, comme l'exemple 4 pour sa sous-couche, des couches en oxyde d'étain comme revêtement diélectrique, avec, toujours comme 4, de chaque côté de la couche d'argent une couche d'une épaisseur significative en alliage nickel-chrome. Le substrat 1 à 4 mm d'épaisseur. La couche d'argent est déposée comme précédemment. De manière connue, l'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> est déposé par pulvérisation réactive à partir d'une cible d'étain dans une atmosphère N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Les couches en NiCr sont déposées par pulvérisation en atmosphère inerte à partir de cible d'alliage Ni/Cr.

L'empilement est résumé dans le tableau 9 ci-dessous, les épaisseurs étant indiquées toujours en nanomètres.

TABLEAU 9

| VERRE            | EXEMPLE COMPARATIF 5 |
|------------------|----------------------|
| SnO <sub>2</sub> | 35                   |
| NiCr             | 3                    |
| Ag               | 9-10                 |
| NiCr             | 6                    |
| SnO <sub>2</sub> | 35                   |

Le tableau 10 ci-dessous indique les mêmes données que le tableau 9 précédent, pour le substrat revêtu de cet empilement monté de la même manière en double-vitrage après avoir subi un traitement thermique à 630°C puis un refroidissement, ou sans traitement thermique :

TABLEAU 10

|                | EXEMPLE COMPARATIF 5      |                            |
|----------------|---------------------------|----------------------------|
|                | (double-vitrage)          |                            |
|                | Sans traitement thermique | Après traitement thermique |
| T <sub>L</sub> | 61                        | 73                         |
| R <sub>L</sub> | 11                        | 11                         |
| a*(R)          | 4,1                       | - 0,26                     |
| b*(R)          | - 1,6                     | - 1,73                     |
| ε              | 0,08                      | 0,08                       |

Différentes remarques peuvent être faites au vu de ces résultats.

Des tableaux 2, 3, 5, 7 et 8, on voit que les empilements selon l'invention parviennent à supporter des échauffements de l'ordre de 620, 630 ou 640°C sans modification notable de la transmission lumineuse  $T_L$  (à peine 2% de variation), ni de l'émissivité (au plus 0,01 de variation). Le traitement thermique n'affecte pas non plus de manière significative l'aspect colorimétrique en réflexion « côté couches » des substrats. On peut souligner à ce propos que 640°C est une température particulièrement élevée, les trempes de vitrages s'effectuant usuellement aux environs de 615- 620°C. On se garantit ainsi une « marge de sécurité », ce qui est important sur le plan industriel en cas de légers dérèglements dans le chauffage fourni par les fours de trempe standards pour vitrages.

Des exemples 1 à 4 selon l'invention, on voit que l'on peut moduler le niveau de performances, notamment d'émissivité, que l'on recherche, que le vitrage soit trempé ou non, le choix de la constitution du premier revêtement en matériau diélectrique et de la couche de mouillage se révélant important pour optimiser lesdites performances.

Ainsi, le substrat selon l'exemple 1 utilisant une couche de mouillage à base d'oxyde parvient à avoir une émissivité de 0,053 une fois monté en double-vitrage, avant trempe (tableau 5).

L'exemple 2 ayant recours à deux couches de ZnO présente de très bonnes performances d'émissivité, mais aussi une valeur de TL qui atteint la barre des 80% en double-vitrage après traitement thermique, ce qui est excellent (cf. tableau 7).

Les exemples de l'invention ont ceci de commun que leurs émissivités évoluent très légèrement en cas de traitement thermique, mais « dans le bon sens », c'est-à-dire dans le sens d'une diminution, cela prouve que les couches d'argent n'ont pas subi de détérioration de leur qualité, au contraire, ce qui est à la fois très avantageux et surprenant.

Comme évoqué précédemment, la colorimétrie des exemples selon l'invention est très satisfaisante, qu'il y ait ou non traitement thermique, avec une couleur en réflexion très neutre, prouvée par des valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  très faibles, tout particulièrement en ce qui concerne l'exemple 3 (cf. tableau 8).

Une caractéristique assez surprenante également qu'ont en commun les exemples 2 et 3 de l'invention est que leur transmissions lumineuses varient très légèrement en cas de traitement thermique, mais là encore « dans le bon sens », c'est-à-dire dans le sens d'une augmentation, alors même qu'ils utilisent tous deux des couches de mouillage en oxyde.

Enfin, l'exemple comparatif 5 montre les limites d'une solution consistant à rendre « trempable » un empilement bas-émissif en protégeant la couche d'argent par des couches métalliques susceptibles d'oxydation : si les performances thermiques peuvent ainsi être conservées, il n'en est pas de même en ce qui concerne l'aspect optique : plus de 10 points d'écart entre la  $T_L$  sans et avec traitement thermique (cf. tableau 10), ce qui est dû vraisemblablement à l'oxydation des couches de Ni/Cr de part et d'autre de la couche d'argent, ainsi qu'une variation importante de la valeur de  $a^*(R)$ .

On a par ailleurs constaté qu'il était important, si l'on choisit de déposer des couches « intercalaires » d'oxydes entre les couches-barrières 2, 7 et la couche d'argent 4, que ceux-ci soient choisis de telle sorte qu'un traitement thermique ne puisse pas affecter leur structure, et tout particulièrement leur état cristallographique. Ainsi, les exemples 1 à 4 de l'invention ont recours à du ZnO sous et éventuellement au-dessus de la couche d'argent, et les inventeurs ont vérifié qu'il était, tel que déposé, au moins partiellement cristallisé et qu'il conservait pour l'essentiel cet état de cristallisation une fois chauffé à 620 ou 640°C.

Il serait tout aussi judicieux de sélectionner des oxydes déposés à l'état amorphe et présentant la particularité de le rester s'ils sont ensuite chauffés. Les inventeurs ont, par contre, fait un essai similaire à l'exemple 1, en remplaçant la couche 3 de ZnO par une couche 3' de SnO<sub>2</sub> déposée comme à l'exemple comparatif 5. Ils ont constaté que les propriétés de la couche d'argent au-dessus de cette couche de SnO<sub>2</sub> étaient significativement détériorées après traitement thermique, curieusement, ce qui serait dû en fait à une modification structurelle notable, sur le plan cristallographique, de ce SnO<sub>2</sub> sous une forte chaleur. Les résultats de l'exemple 4 où le même SnO<sub>2</sub> ne se trouve séparé de l'argent que par une couche de ZnO sont d'autant plus surprenants.

## Revendications

1. Substrat transparent, notamment en verre, muni d'un empilement de couches minces comportant au moins une couche métallique (4) à propriétés dans l'infrarouge, notamment bas-émissive et deux revêtements à base de matériau diélectrique situés, l'un au-dessous (8) et l'autre au-dessus (9) de la couche à propriétés dans l'infrarouge, ainsi qu'une couche métallique de protection (5), placée immédiatement au-dessus et au contact de la couche à propriétés dans l'infrarouge, **caractérisé en ce que**, en vue de prévenir la modification des propriétés de l'empilement, notamment optiques et thermiques, au cas où le substrat est soumis à un traitement thermique du type trempe ou bombage, **d'une part** le second revêtement (9), à base de matériau diélectrique, comporte une couche-barrière à la diffusion de l'oxygène choisie parmi l'un des matériaux suivants : composés de silicium SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>, SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, nitrures comme Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou AlN, carbures comme SiC, TiC, CrC, TaC d'une épaisseur d'au moins 10 nanomètres et de préférence d'au moins 20 nanomètres, et **d'autre part** la couche à propriétés dans l'infrarouge est

directement au contact avec le revêtement diélectrique sous-jacent.

- 5      2. Substrat selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la couche-barrière à la diffusion de l'oxygène est à base de composé de silicium ou de nitrure lorsque l'empilement de couches est destiné à fournir au substrat des propriétés de haute transmission lumineuse et de basse émissivité.
- 10     3. Substrat selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la couche-barrière à la diffusion de l'oxygène est à base de carbure lorsque l'empilement de couches est destiné à fournir au substrat des propriétés anti-solaires à transmission lumineuse réduite.
- 15     4. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche (4) à propriétés dans l'infrarouge est à base d'argent.
- 20     5. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche (4) à propriétés dans l'infrarouge a une épaisseur comprise entre 7 et 13 nanomètres, notamment entre 9 et 12 nanomètres, pour lui conférer des propriétés de basse émissivité, ou jusqu'à 20 à 25 nanomètres, pour lui conférer plutôt des propriétés anti-solaires.
- 25     6. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche supérieure de protection (5) est à base d'un métal choisi parmi le niobium Nb, le tantale Ta, le titane Ti, le chrome Cr ou le nickel Ni ou d'un alliage à partir d'au moins deux de ces métaux, notamment d'un alliage de niobium et de tantale (Nb/Ta), de niobium et de chrome (Nb/Cr) ou de tantale et de chrome (Ta/Cr) ou de nickel et de chrome (Ni/Cr), et d'une épaisseur d'au plus 2 nanomètres, notamment comprise entre 0,5 et 1,5 nanomètres, ou d'une épaisseur jusqu'à 8 à 10 nanomètres.
- 30     7. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le second revêtement (9) à base de matériau diélectrique a une épaisseur géométrique totale comprise entre 30 et 60 nanomètres, notamment entre 35 et 45 nanomètres.
- 35     8. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le revêtement à base de matériau diélectrique (8), situé au-dessous de la couche à propriétés dans l'infrarouge, comporte une couche de mouillage (3) à base d'oxyde de zinc au contact de ladite couche (4) à propriétés dans l'infrarouge.
- 40     9. Substrat selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** la couche sous-jacente de mouillage (3) a une épaisseur géométrique comprise entre 5 et 40 nanomètres, notamment entre 15 et 30 nanomètres.
- 45     10. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le revêtement à base de matériau diélectrique (9), situé au-dessus de la couche à propriétés dans l'infrarouge (4), comporte la couche-barrière (6), notamment à base de nitrure de silicium ou de nitrure d'aluminium associée à au moins une autre couche de matériau diélectrique non susceptible de modification structurale à haute température du type oxyde métallique, notamment en oxyde de zinc.
- 50     11. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'empilement est le suivant : verre /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou  $\text{AlN}$  /  $\text{ZnO}$  /  $\text{Ag}$  /  $\text{Nb}$  /  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ou verre /  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  /  $\text{ZnO}$  /  $\text{Ag}$  /  $\text{Nb}$  /  $\text{ZnO}$  /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou  $\text{AlN}$ , ou verre /  $\text{SnO}_2$  /  $\text{ZnO}$  /  $\text{Ag}$  /  $\text{Nb}$  ou  $\text{NiCr}$  /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou  $\text{AlN}$ .
- 55     12. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** présente une émissivité  $\epsilon$  d'au plus 0,07 notamment d'au plus 0,06, et, une fois monté en double-vitrage, une transmission lumineuse  $T_L$  d'au moins 75 à 80 %.
13. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** présente une variation de transmission lumineuse  $\Delta T_L$  d'au plus 2 % et une variation d'émissivité  $\Delta \epsilon$  d'au plus 0,01 après un traitement thermique du type bombage ou trempe, notamment jusqu'à 640°C.
14. Vitrage multiple bas-émissif ou anti-solaire, notamment double-vitrage, **caractérisé en ce qu'il** incorpore au moins un substrat selon l'une des revendications précédentes.
15. Vitrage feuilleté, **caractérisé en ce qu'il** incorpore au moins un substrat selon l'une des revendications 1 à 14 et

en ce qu'il est soit anti-solaire, soit chauffant en prévoyant les amenées de courant pour la (les) couche(s) (4) métallique(s).

- 5 16. Procédé de fabrication du substrat selon l'une des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce qu'on** dépose au moins la couche-barrière (6) à base de nitrure, composé de silicium ou carbures et la couche métallique (4) par des techniques de dépôt par pulvérisation cathodique notamment assistée par champ magnétique.
- 10 17. Procédé de fabrication du substrat selon l'une des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce qu'on** dépose au moins une des couches-barrières à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiOC}$ ,  $\text{SiON}$  ou carbures par une technique de CVD plasma.
- 15 18. Procédé de fabrication du substrat selon l'une des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce qu'on** dépose la couche-barrière (2) du premier revêtement, quand elle est en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiOC}$  ou  $\text{SiON}$ , par pyrolyse à pression ambiante, notamment en continu sur le ruban de verre float avant découpe.

20

25

30

35

40

45

50

55

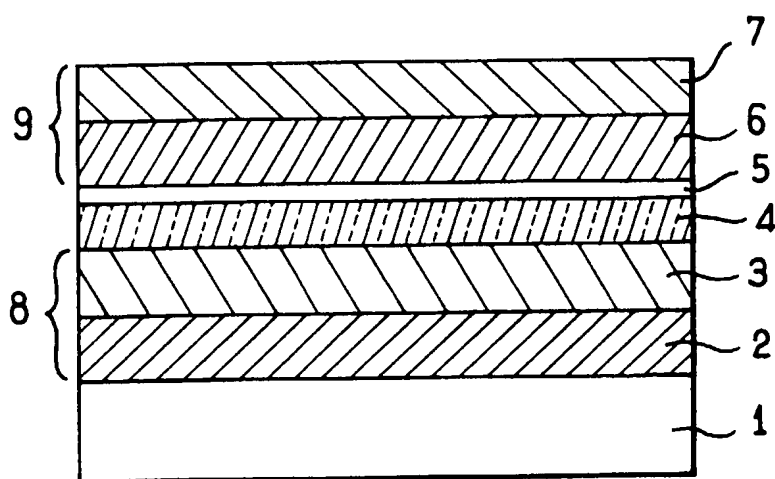


FIG. 1